



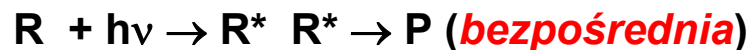
Fotochemia



- ✓ pierwotne – uczestniczą cząsteczki (atomy) w elektronowych stanach wzbudzonych
- ✓ wtórne – uczestniczą reaktywne indywidua powstałe w procesach pierwotnych



- bezpośrednie – cząsteczka, która absorbuje promieniowanie ulega reakcji
- sensybilizowane – jeden składnik układu absorbuje promieniowanie, inny składnik ulega przemianie chemicznej



S = sensybilizator



Grotthus-Draper

Tylko promieniowanie zaabsorbowane powoduje przemianę fotochemiczną

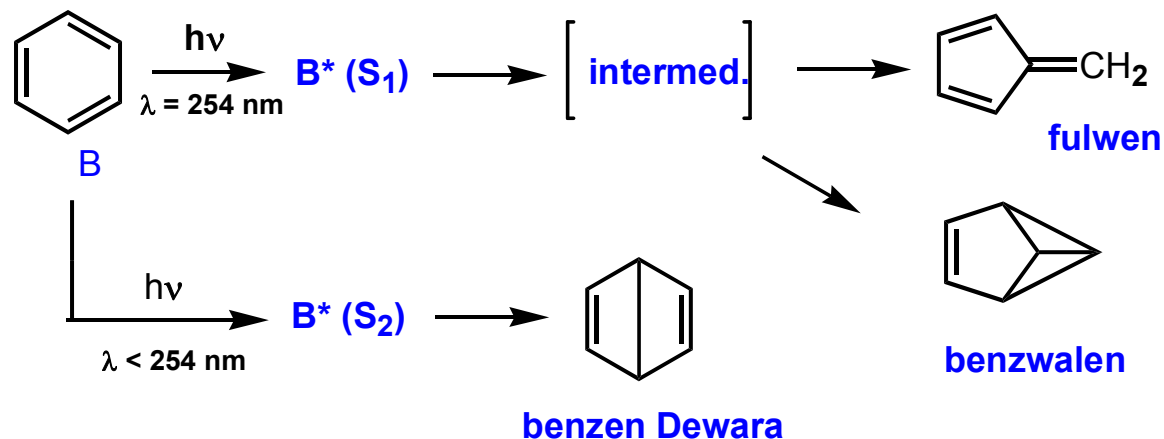
Kasha

Fotochemicznie aktywne stany S_1 i T_1

Einstein-Stark

Jeden zabsorbowany kwant \Rightarrow wzbudzenie jednej cząsteczki

Przykład – reakcje ze stanu singletowego

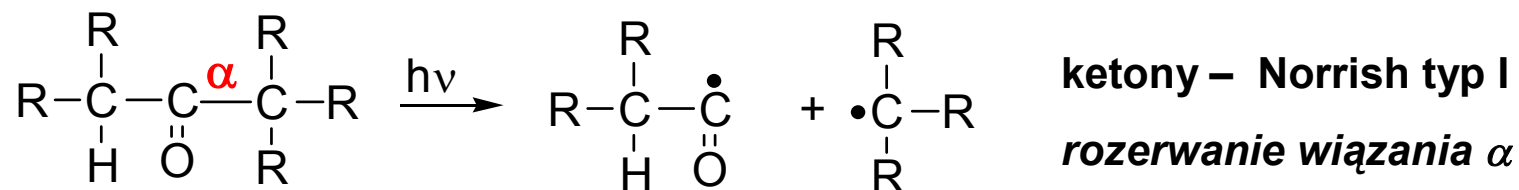
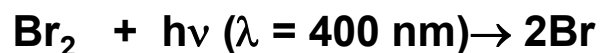


S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*, PWN, W-wa, 1992

N.J. Turro et al., *Modern molecular photochemistry of organic molecules*, University Science Books, 2010

Przykłady najważniejszych typów reakcji fotochemicznych związków organicznych

1. Fotodysocjacja (faza gazowa, ciekła)

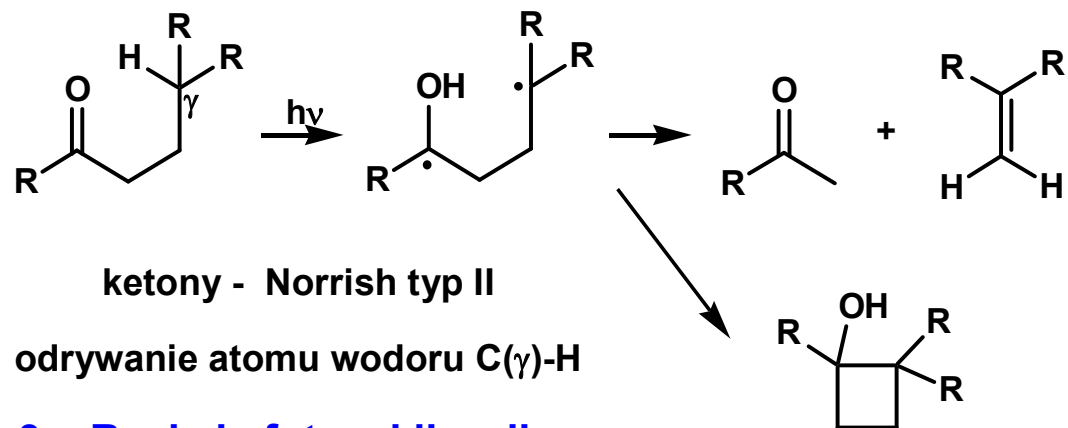


rodnik

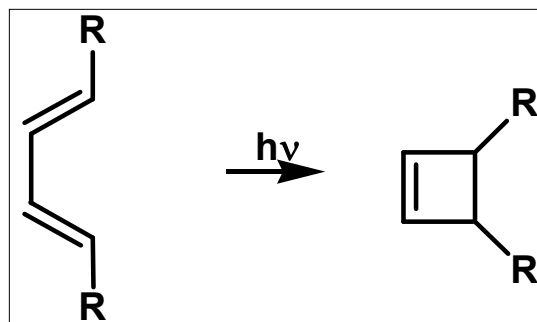
„indywiduum molekularne zawierające niesparowany elektron”

*Kompendium terminologii chemicznej, Z. Stasicka, O. Achmatowicz (red),
Zamkor, Kraków 2005*

2. Reakcja odrywania atomu wodoru

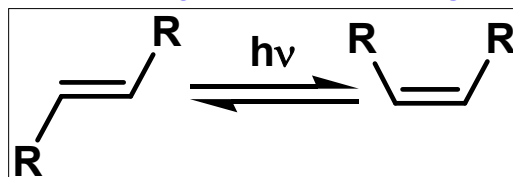


3. Reakcja fotocyklizacji



2 wiązania $\pi \rightarrow \pi + \delta$

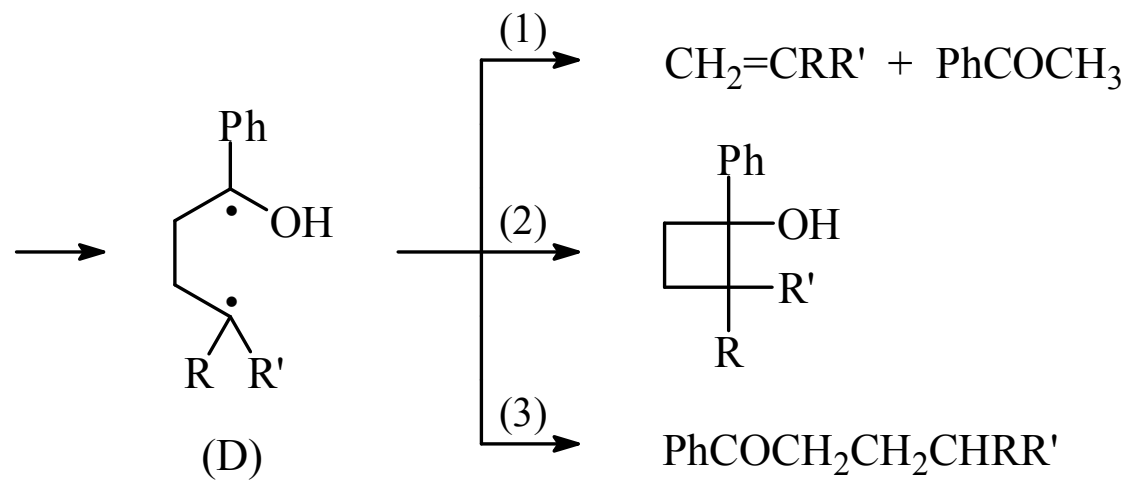
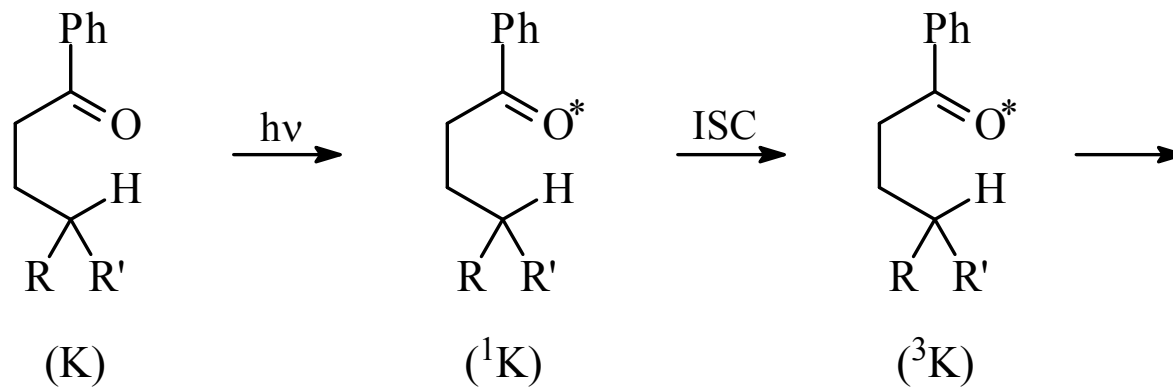
4. Reakcja fotoizomeryzacji



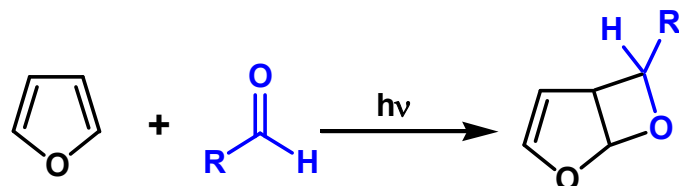
trans \rightarrow *cis*

Z \rightarrow *E*

Reakcja Norrisha typu II

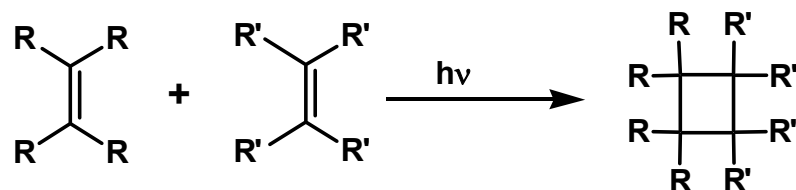


5. Fotocykloaddycja



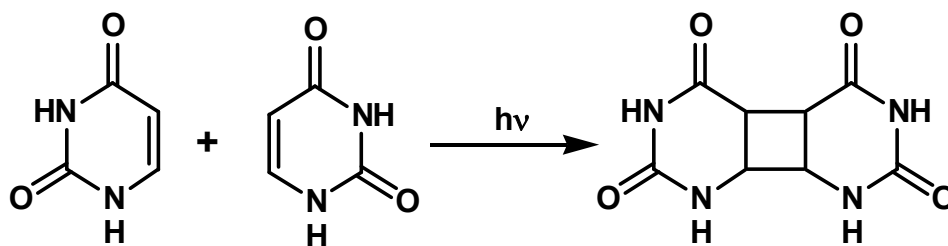
Paterno Büchi

alken związek karbonylowy oksetan



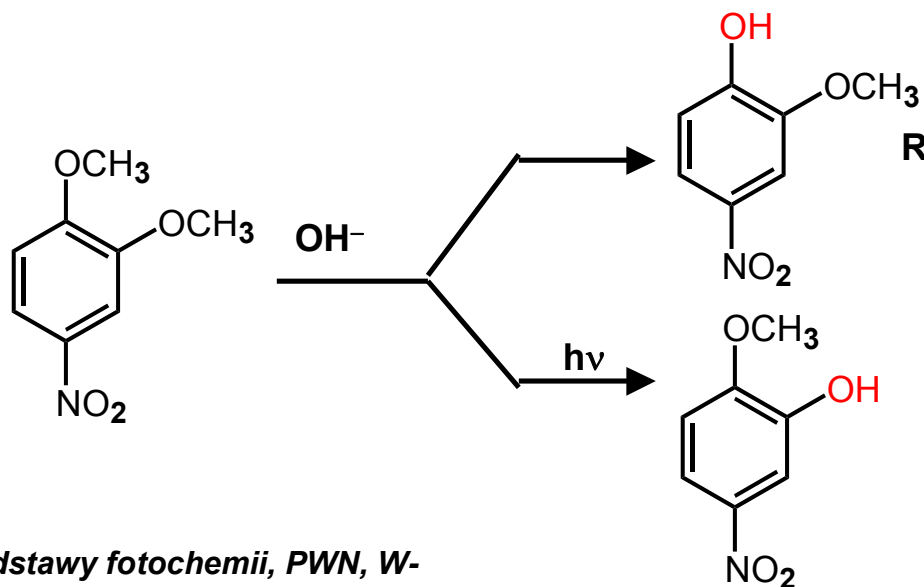
$\pi + \pi \rightarrow 2\sigma$

alken alken cyklobutan



enon enon cyklobutan (fotodimer)

6. Fotosubstytucja

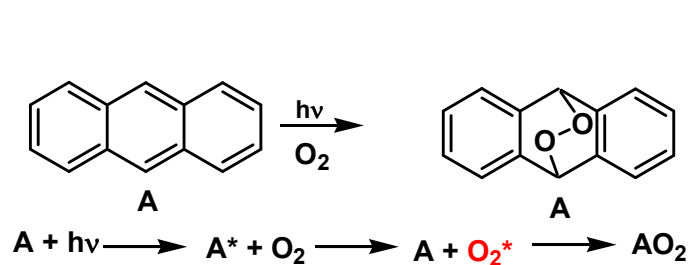


Reakcja termiczna – orientacja *para*

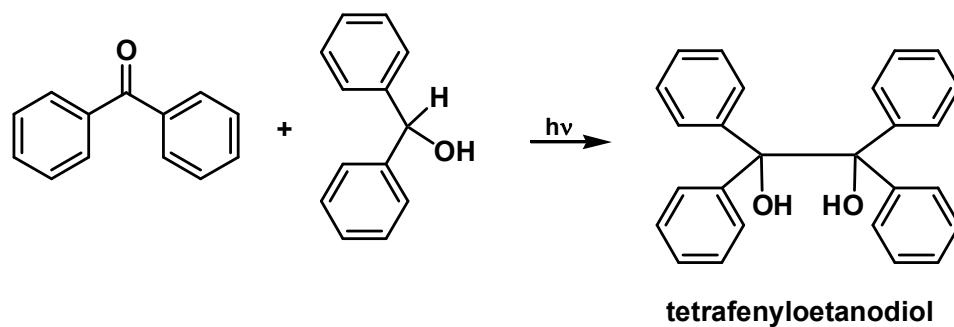
Reakcja fotochemiczna – orientacja *meta*

S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*, PWN, W-wa, 1992, str. 144

7. Fotoutlenianie



8. Fotoredukcja



Wydajność kwantowa reakcji fotochemicznej



$$\phi_R \ll 1$$

$$\phi_R > 1$$

Różniczkowa wydajność kwantowa

$$\phi_R = (-d[R] / dt) / I_A$$

$$\phi_R = (d[P] / dt) / I_A$$

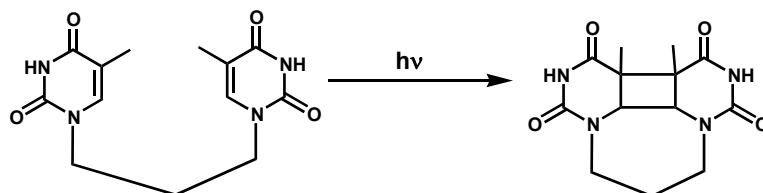
Całkowa wydajność kwantowa

$$\phi_R = \frac{[R_0] - [R_t]}{\int_0^t I_A \times t}$$

$$\phi_R = \frac{[P]}{\int_0^t I_A \times t}$$

$[R]_0$ i $[R]_t$ - stężenia substratu przed i po naświetlaniu; $[P]$ - stężenie produktu;
 t - czas naświetlania; I_A - natężenie prom. zaabsorbowanego [$\text{einstein} \times \text{dm}^{-3} \times \text{jedn. czasu}^{-1}$]

wyd. kwantowa a wyd. chemiczna

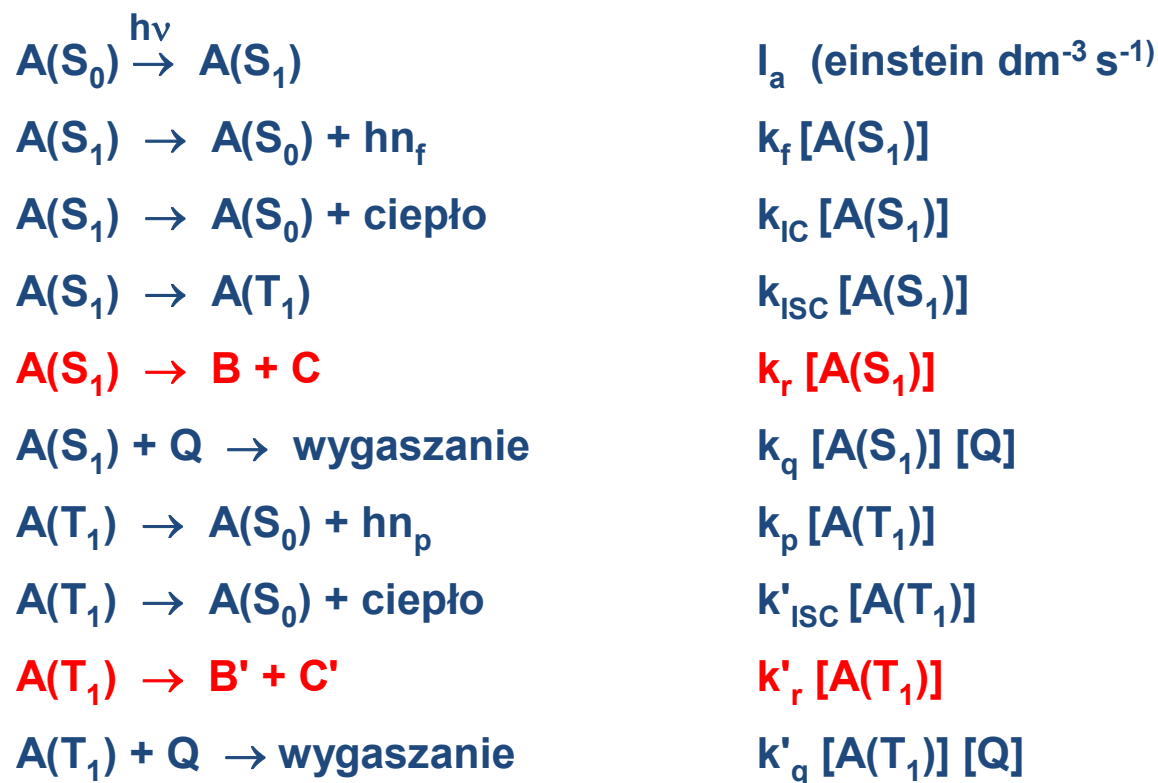


wyd. kwantowa $\phi_R = 0.04$ ($\phi_R = \phi_P$)
 wyd. chem = 100%

K. Golankiewicz, L. Strękowski, *Mol. Photochem.* 4 (1972) 189



Schemat kinetyczny reakcji $A \xrightarrow{h\nu} B$





Przybliżenie stanu stacjonarnego:

$$I_a = (k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_r + k_q[Q]) [A(S_1)] = [A(S_1)]/\tau_S$$

Wydajność kwantowa fluorescencji:

$$\Phi_f = k_f [A(S_1)] / I_a$$

$$\Phi_f = k_f \tau_S \quad \Phi_{IC} = k_{IC} \tau_S \quad \Phi_{ISC} = k_{ISC} \tau_S$$

Wydajność kwantowa reakcji ze stanu S_1 :

$$\Phi_R = k_r [A(S_1)] / I_a$$

$$\Phi_A = \Phi_B = k_r \tau_S$$



Wydajność kwantowa fosforescencji:

$$\Phi_p = k_p [A(T_1)] / I_a$$

$$\Phi_p = \Phi_{ISC} k_p \tau_T$$

Wydajność kwantowa reakcji ze stanu T_1 :

$$\Phi'_R = k'_r [A(T_1)] / I_a$$

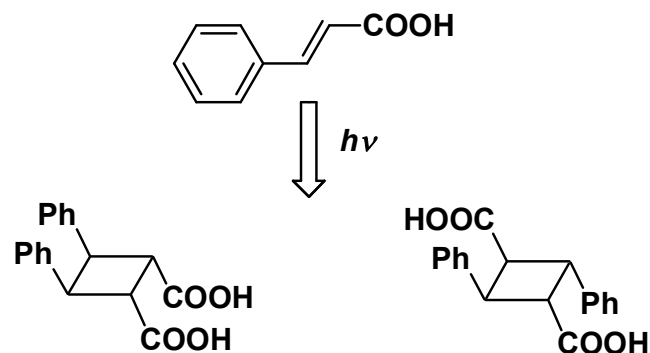
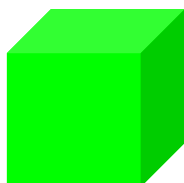
$$\Phi'_A = \Phi'_B = \Phi_{ISC} k'_r \tau_T$$

Reakcje fotochemiczne w fazie stałej

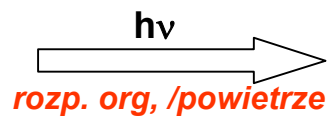
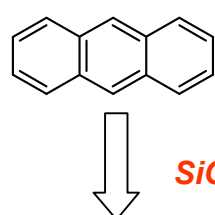
- szkliwa
 - polimery
 - kryształy
- ↓ *uporządkowanie*

w fazie stałej – można zaniedbać dyfuzję w czasie życia stanów wzbudzonych cząsteczek

przykłady



Suppan, *Chemia i światło*,
PWN, W-wa 1997 str. 171



fotodimer + nadtlenek

nadtlenek

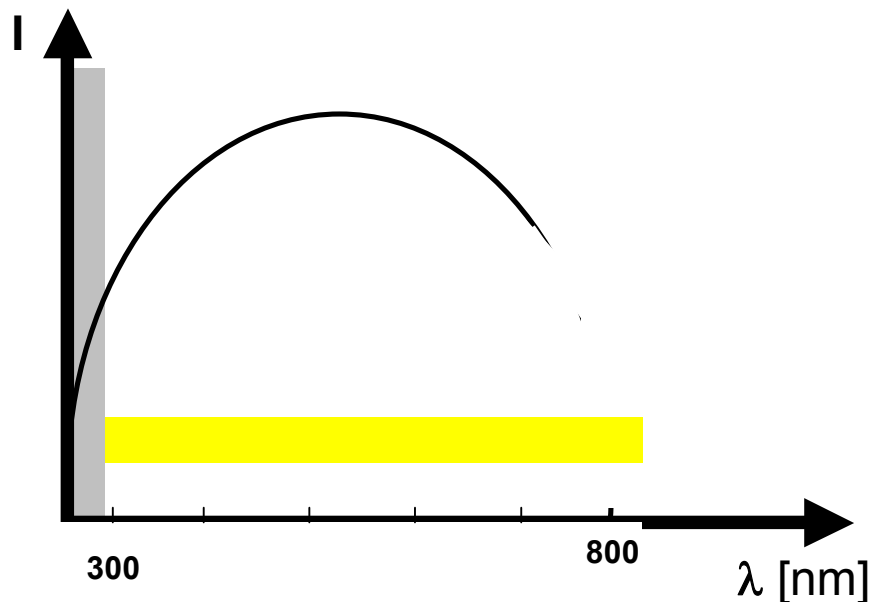
↓
SiO₂ /powietrze



Reakcje fotochemiczne w atmosferze

Właściwości absorpcyjne składników atmosfery

wg. Suppan, *Chemia i światło*,
PWN W-wa, 1997; patrz rys. 5.1



100

200


300 nm

H₂ 

O₂  (intensywna) $\lambda > 200$ nm (slaba)

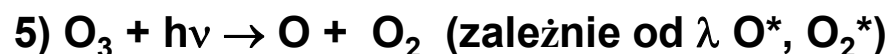
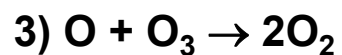
H₂O  $\lambda \leq 190$ nm

N₂  $\lambda \leq 100$ nm

O₃ zakres λ 200 - 800 nm, (intensywne 210 ÷ 290 nm) 

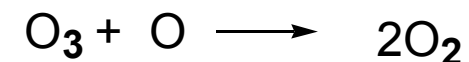
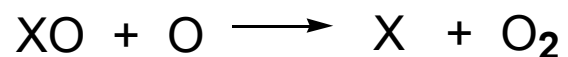
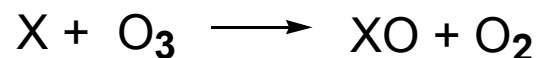
Reakcje w stratosferze – synteza i rozkład ozonu

Chapman (1930 r.)



do 1964 roku

*rzeczywiste stęż. O₃ < stęż O₃ obliczone z cyklu
Chapmana*

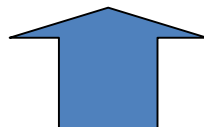


X

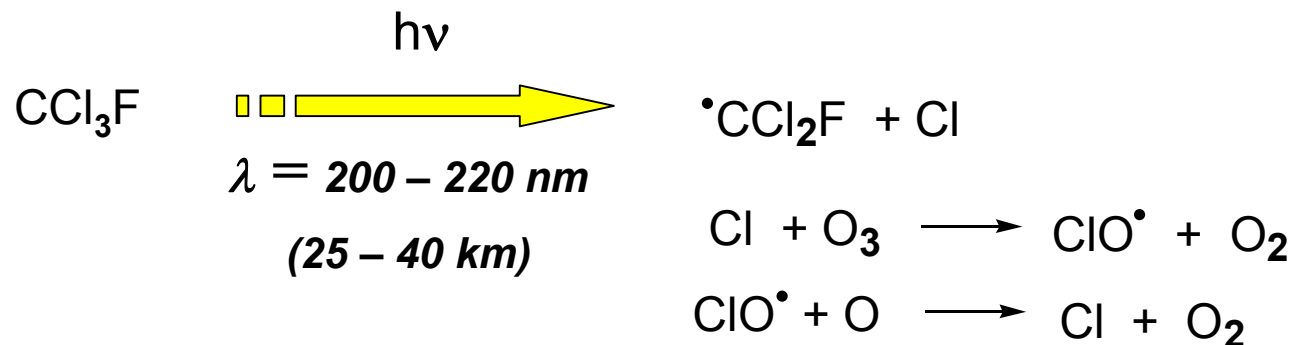
**H, ·OH
Cl, ClO·
NO·, NO₂·**



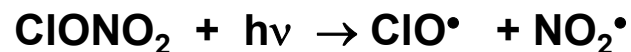
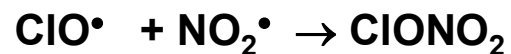
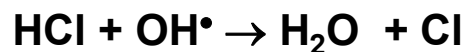
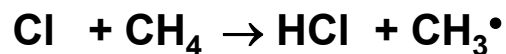
„dziura ozonowa”
wzrost natężenia prom. słonecznego ($\sim 280 \div 315 \text{ nm}$) UV-B



wzrost stężenia X (chlorofluorowęglowodory, freony)



odkrycie nieaktywnych jako katalizatory związków chloru (HCl, ClONO₂)



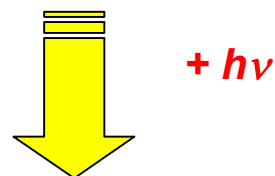


Fotochemia w troposferze ($\lambda > 290 \text{ nm}$)

$\text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} + \text{inne} \leftarrow$ czysta” troposfera

tlenki azotu, związki węgla (aromatyczne, alifatyczne, terpeny)
związki siarki ($\text{SO}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{CS}_2$) \leftarrow zanieczyszczona troposfera

absorbują prom.
 $\lambda > 290 \text{ nm}$

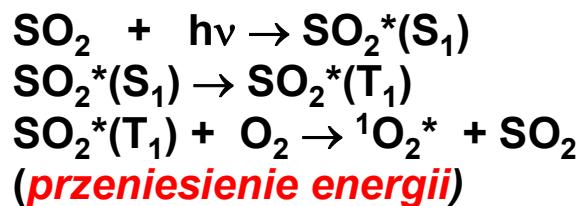


pierwotne (fotodysocjacja) + wtórne procesy fotochemiczne

SO₂

Abs: 240 – 330 nm ($\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$)
340 – 400 nm ($\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1$ mało intensywne)

Sensybilizator tlenu singletowego:



organiczne azotyny - RONO

Abs: 200 ÷ 400 nm (zależnie od R)



(fotodysocjacja)

S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN, W-wa



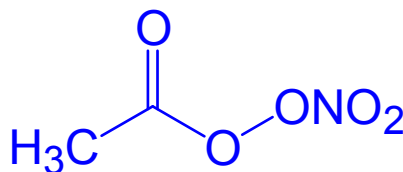
Smog fotochemiczny

„Produkt reakcji fotochemicznych wywołanych przez promieniowanie słoneczne w zanieczyszczonej atmosferze ziemskiej”

„Glosariusz terminów fotochemicznych”, PTChem, Wrocław 1992

najważniejsze produkty

ozon, ditlenek azotu, azotan peroksyacetylowy (PAN), aerozole



PAN

R = CH₃

S. Paszyc, Podstawy fotochemii, PWN, W-wa

Tlen singletowy

cząsteczka tlenu w najniższym wzbudzonym stanie elektronowym

$^1\text{O}_2^*$ (P. Suppan, *Chemia i światło*, PWN, 1997)

Metody otrzymywania

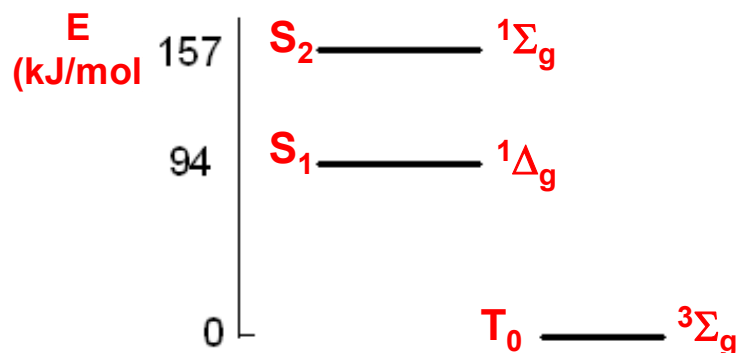
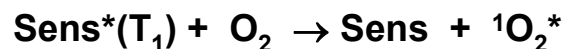


Diagram Jabłońskiego dla O₂
wg P. Suppan, *Chemia i światło*, PWN, W-wa 1997

fotochemiczne



➤ fotoliza ozonu

chemiczne, enzymatyczne

➤ niektóre reakcje chem. (termiczny rozkład nadtlenków) i enzymatyczne

czas życia $^1\text{O}_2^*$: kilka minut – mikrosekund (zależnie od środowiska)

procesy dezaktywacji $^1\text{O}_2^*$: $^1\text{O}_2^* (^1\Delta_g) \rightarrow ^3\text{O}_2 + h\nu$ $\lambda = 1268 \text{ nm}$ (faza gazowa)

$^1\text{O}_2^* + \text{Q} \rightarrow ^3\text{O}_2 + \text{Q}$ Q = azydek sodu, karoten

reakcje $^1\text{O}_2^*$:

